

C02によるコークスの酸化速度に関する研究

著者	小林 三郎
号	548
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/11497

氏 名	と ばやし さぶ ろう 小 林 三 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 4 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 39 年 3 月 大阪府立大学大学院工学研究科 金属工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	CO ₂ によるコークスの酸化速度に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大森 康男 東北大学教授 大谷 正康 東北大学教授 大谷 茂盛 東北大学教授 萬谷 志郎

論 文 内 容 要 旨

高炉内におけるコークスの酸化反応は、CO₂-酸化反応（以下Boudouard反応と記す）(1)、水性ガス反応(2)および燃焼反応(3)である：



ソリューションロス反応 ((1), (2)) は、wüstite, SiO₂等の酸化物の還元および羽口前燃焼において生成するCO₂とH₂Oの還元反応として進行する。燃焼帯におけるコークス消費量の $\frac{1}{2}$ 以上は、この反応により消費され、直接還元による消費量（装入コークスの20数～30数%）を考慮すると、この反応は高炉内コークスの酸化反応の大部分を占める。さらに、炉内H₂量は通常5～7 vol %なるゆえ、量的にBoudouard 反応が主要である。

Boudouard 反応は、高炉製鉄プロセスを成立させる基本反応の一つであるが、コーク스에課せられる物理的機能、すなわち炉内通風通液性確保のための安定かつ有効な空間の形成、を損う。なぜなら、反応による固体炭素のガス化はコークスの粒度低下と強度劣化をもたらすからである。Boudouard 反応の速度論の確立は、高炉内反応プロセスのみならず、物理的機能に対する化学反応の影響に関する考察に対しても必要不可欠である。

ソリューションロス反応は主として二つの領域で進行する。直接還元帯においては鉄鉱石類の

還元を促進し、燃焼帯においてはコークスの燃焼の一部として進行するのであり、この反応の高炉内反応プロセスに対して有する意義は、これら両反応帯で異なる。さらに、前者の反応帯では温度が1223～1473 K (wüstiteの還元) であるため、反応速度が比較的小さく、反応率は30%以下であるのに対し、1873～2273 K と推定される後者の反応帯においては高反応速度と高反応率を特徴とする。したがって、同じ反応であっても、両反応でのBoudouard反応の速度論は区別して考えるべきである。本論文の目的は、直接還元帯に対応する条件下でのBoudouard反応速度に関する基本的諸問題の解明である。

本論文は全編6章から成るが、第1章緒論において、基本的問題としてつぎの4課題が提起されている。すなわち、(1)現在までに提案されたいくつかの反応速度式の検討およびコークスの反応動力学的特性の解明、(2)破碎した形状不規則なコークスの粒度評価法とCO₂のコークス内有効拡散係数との関連の解明、(3)高炉内循環アルカリの主要成分であるカリウムとコークスの反応の速度の解明、(4)カリウムのBoudouard反応に対する触媒作用の定式化および総括反応速度におよぼす影響の解明、である。

以上の問題の解明に用いた方法は、実際的にはコークス単一粒子の総括反応速度の測定および反応速度の解析においてはデータの最小二乗法処理である。上記(3)の問題を除けば、Boudouard反応の総括反応速度は少くとも反応率約30%以下では定常であることを確認し、この速度をコークス試料の反応速度とした。したがって、反応速度を定常状態で、かつ配合石炭に由来するコークス組織の反応性の非一様性を捨象して解析することが可能である。

第2章、‘コークスに関するBoudouard反応速度’において、上記の課題(1)が述べられている。他の研究者らが得た実験値をも含めて、通常はや金用コークスおよび成型コークスに関する化学反応速度の実験値を、Langmuir-Hinshelwood型を中心とする5つの代表的反応速度式に適用し、各式に含まれる速度定数および吸着に関する定数 k_1 の値を求めた。

CO₂-CO混合ガスによる反応の場合、 k_i 定数を2個含むErgunの速度式($k_1 p_{CO_2} / (k_2 p_{CO} + p_{CO_2})$)が、コークスの反応速度特性を最も統一的に表現し得る。それによれば、素過程としての炭素のガス化反応の見かけの活性化エネルギーは $2.4 \times 10^5 \sim 2.9 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、いわゆる酸素交換反応の反応熱は $5.9 \times 10^4 \sim 7.1 \times 10^4 \text{ J/mol}$ と総括できる。これらの値は、Ergunが黒鉛および活性炭について求めた値と比較すると、前者はほぼ等しく、後者は若干低値である。酸素交換反応の平衡値は、Ergunが得た値より小であり、したがって、炭材の種類をコークスにまで拡大すると、平衡値は炭材の種類により異ならないとしたErgunの結論は成立しない。この平衡値は、通常はや金用コークスの場合、各データセットで互いに一致するが、成型コークスの場合、や金用コークスの値より若干低値である。このことは、一般炭高配合のコークスの反応特性が強粘結炭高配合のコークスのそれと異なることを示唆する。

しかし、Ergunの速度式はガス組成に関してはCO₂とCOの分圧比のみの関数なるゆえ、中性ガスの反応速度に対する稀釈効果を反映し得ず、N₂-CO₂-CO混合ガスによる反応の場合には、式の精度は低下する。

他方、 k_i 定数を3個含む Семечкова と Франк-Каменецкий の速度式($k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 p_{CO} + k_3$

p_{CO_2})) は、高精度で実験値を再現し得るが、これはパラメータ数が多いことの当然の結果である。 k_3 の温度依存性を示すパラメータの値は、各データセット間で著しくばらつき、素過程としての炭素のガス化反応速度の見かけの活性化エネルギーに、著しいばらつきと不自然な値(負値)を与える。パラメータが多いための実験誤差まで含めて定式化することがその原因と考えられる。

k_i 定数を2個含むTurkdoganとVintersの速度式($k_1(p_{CO_2} - p_{CO_2,e}) / (1 + k_2 p_{CO_2})$)は、パラメータの値の統一性および式の精度において、上記2速度式の間である。十分広い測定範囲と高い精度の測定に基づくならば、Семечковаらの速度式が最適であるが、現在の測定精度では、パラメータに妥当な意味づけが可能なTurkdoganらの速度式の使用が適当である。

第3章、‘コークス中の炭酸ガスの有効拡散係数’において、課題(2)が述べられている。粒度が一意的に定まるコークス平板試料と破碎コークス試料の総括反応速度の解析により、 CO_2 の有効拡散係数を評価した。

平板試料による CO_2 拡散率の1273 K以上の温度における初期気孔率依存性は、気孔率0.3～0.6において、気孔率0.5を境にして、以下では極めて弱く、ほぼ 1.3×10^{-2} 、他方、以上では非常に強い。拡散率-気孔率の関係は、Turkdoganらがカニスターにより773～873 Kにおいて求めた黒鉛とや金用コークスに関する拡散率の値を包摂する。

破碎試料の場合、粒度評価法として、球相当粒度および粒子容積と外表面積との比で表わされる代表寸法をとり、双方に対する CO_2 拡散率を求めた。拡散率は、粒度評価法の違いにより、値のみならず、温度依存性の特徴も異なる。公称粒度の相違は、 CO_2 のコークス粒子内拡散のみならず、境膜抵抗の温度依存性の評価にも影響をおよぼすことが、この原因である。球相当粒度を用いた場合、拡散率の温度依存性は、1273 K以上の温度ではほとんどなく、したがって、温度に対して一定であるだけ、この粒度の方が好都合である。この場合の拡散率-初期気孔率の関係は、平板試料の場合と同じパターンである。破碎コークスの粒度評価法の選定結果は、Boudouard反応のみならず、次章のカリウム-コークス反応の解析においても使用した。

第4章、‘コークスのカリウム吸収速度’において、課題(3)が述べられている。通常のと金用コークス粒子の $N_2-K(g)$ 混合ガスからのカリウム吸収速度の測定と粒子断面におけるカリウム濃度分布の測定は、カリウム蒸気のコークス細孔内拡散抵抗がかなり大きいことを示す。そこで、カリウム吸収速度を支配する過程を、カリウムの気相-固相間一次可逆反応とカリウム蒸気の細孔内拡散として、総括反応速度を解析した。

総括吸収速度に関して適合させたパラメータの値を用いると、このモデルは、総括吸収速度のみならず、粒子内カリウム濃度分布をも比較的良好に再現する。実験的に確認された、1273 K附近の温度で最大値をとる総括吸収速度の温度依存性を支配する決定的因子は、カリウムの気-固反応平衡定数およびカリウムのコークスからの放出反応速度定数の強い温度依存性である。

得られた種々のパラメータ値は、可逆反応として解析するため、吸収過程とともに放出過程を考慮すべき高炉内アルカリ循環の解析に対しても利用できる。

第5章、‘コークスのBoudouard反応速度におよぼすカリウムの影響’において、課題(4)が述べられている。カリウムを吸収したコークス試料を直ちに N_2-CO_2-CO 混合ガスにより酸化し

た。総括反応速度は、微量のカリウム吸収量のとき著しく増大し、カリウム量の増大とともに最大値に漸近すること、およびカリウムの効果は、カリウムを吸収しない場合の反応速度が小さいほど著しいことが確認された。

カリウムの触媒作用を、カリウム濃度およびCO₂分圧の関数とし、反応速度項に作用させ、総括反応速度式に組み込み、触媒作用に関するパラメータの値を算出した。粒子内のカリウム濃度分布は、第4章に述べたモデルによる計算値を、その他の必要なパラメータの値は、第2、3章で求めた値を使用した。

触媒作用を表わす因子は、温度の増大とともに低下し、その結果Boudouard反応の見かけの活性化エネルギーを減少させる。カリウム量に対する減少割合は、カリウム量1 wt %以下においてとくに著しい。反応速度定数に関する頻度因子と見かけの活性化エネルギーの間には、いわゆる補償効果が認められた。燃焼反応に関する補償効果と比較すると、Boudouard反応の方が触媒効果は大きく現われることが結論される。

コークス粒子内におけるカリウムの吸収領域と反応領域との相対関係については、反応領域は、吸収領域とほぼ重量するかあるいは吸収領域の外周部に局限されるかであり、吸収領域を越えて粒子内深く広がることはほとんどない。したがって、カリウムは、反応領域を粒子表層部に集中させることにより、そこにおける強度を低下させ得る。コークス粒子表層部におけるカリウムの相対的高濃度および反応集中は、それぞれこの部分の強度を低下させ、高炉内においては、コークスの表面粉化、したがってまた細粒化をもたらすと推測される。

反応領域は、カリウムの濃度分布の強い影響を受けるゆえ、総括反応速度－カリウム吸収量関係を厳密かつ簡単に定式化することは困難であるが、カリウムを吸収しない場合の総括反応速度を予め求めておけば、カリウム吸収量およびガス本体のCO₂分圧の指定により、総括反応速度を推定し得る実験式を得た。温度の増大とともに、触媒作用は低下するが、反応速度は増大し、その結果CO₂の拡散抵抗が相対的に増大するため、総括反応速度に対するカリウムの影響は低減する。実際、高炉においては、1573 K以上の温度においてはカリウムの触媒効果はほとんど考慮する必要がないと考えられる。

第6章では、本論文の総括を行った。

審 査 結 果 の 要 旨

高炉は銑鉄製造に必要な多面的機能、すなわち熱交換、還元、溶解、ガス化および貯銑などを単一反応器としてもち、これらの機能のすべてに重要な役割をもつコークスには適性品質が要求される。コークスの品質に関する重要指標は従来の未反応コークスの強度から最近では炉内における CO_2 によるコークスの酸化反応（ブードワ反応）過程の強度に移りつつある。本論文はアルカリの高炉内循環の影響も含めて高炉直接還元帯領域におけるコークスの酸化速度を動力学の立場より研究した成果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、コークスの酸化反応に関する従来の研究を概括し、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、や金コークスおよび成型コークスの化学反応速度定数をもとめた結果について述べている。平板試料による著者の実験データとともに既往の多くの速度データを一連の代表的な速度式に適用して整理した結果、Ergunの速度式がコークスの反応速度特性を最も統一的に表現できることを明らかにしている。著者の推奨した速度式および速度パラメータは高炉の操作解析に適用するための有用なものと認められ、多く引用されている。

第3章では、ブードワ反応の総括反応速度を決定するために必要な CO_2 の粒内拡散係数をまとめた結果について述べている。破碎コークスの粒度評価のため球相当および形状不規則性考慮の2方法を比較し、1273 K以上の温度では球相当粒度を用いて得られる拡散率が大略一定値となることを見いだしている。これは実用上有益な知見である。

第4章では、高炉内循環アルカリ量を考慮して対応する気相分圧に調整したKと N_2 の混合ガスによるコークスのK吸収速度を測定し、その吸収機構と速度式を決定した結果について述べている。Kの吸収速度はK濃度の1次可逆を仮定した速度式により良く説明され、コークス粒子内のK濃度分布の計算値はマイクロ定量分析法による実測K濃度分布と良い一致を示している。この反応の動力学は著者によって初めて確立されたものである。

第5章では、Kを含むや金コークスの N_2 -CO-CO₂混合ガスによるブードワ反応速度ならびにKの触媒作用についての解析結果を述べている。Kの触媒作用をKおよび CO_2 濃度の関数として化学反応速度項に組みこみ、境膜内拡散および粒内拡散も考慮した総括反応速度式を定式化し、実験値より触媒作用に関するパラメータの数値を算出する方法を提案している。著者の数学的モデルによる計算結果から塊コークスの粒子内におけるK吸収領域と CO_2 による酸化反応領域との相対関係が定量化され、高炉内におけるコークスの表面粉化がKの存在によって著しく促進されることを明らかにしたのは優れた知見である。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は高炉における塊コークスの CO_2 による酸化速度とそれに及ぼすアルカリの影響を反応動力学の立場より詳細に検討し、総括反応速度式とその速度パラメータを決定したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。